⑫ 公 開 特 許 公 報 (A) 昭63-14770

@Int Cl.4

識別記号

庁内黎理番号

❸公開 昭和63年(1988) 1月21日

C 07 D 213/85 A 01 N 43/40

101

6664-4C Q-7215-4H

審査請求 未請求 発明の数 2 (全8頁)

69発明の名称

5ーシアノピリジンー3ーカルボキサミド化合物及び植物成長抑制

剤

②特 願 昭61-158449

22出 頤 昭61(1986)7月4日

79発 者 明

原 八 木

阷 兵庫県姫路市的形町的形1177番地の5

73発 明 者 後 藤 峷 久 兵庫県姫路市網干区與浜1903の3番地

73発 明 者 本 E

和 久 兵庫県姫路市余部区上余部500番地

79発 明 者 森 鳥 媢 雄 広 和 兵庫県神戸市垂水区つつじが丘3丁目6番11号

明 者 ②発 長 部 の出 頤 人

兵庫県姫路市網干区新在家940番地

ダイセル化学工業株式

大阪府堺市鉄砲町1番地

会社

個代 理

弁理士 野河 信太郎

明細白

1. 発明の名称

5-シアノピリジンー 3-カルポキサミド化 合物及び植物成長抑制剤

2. 特許請求の範囲

1. 式(I);

$$\begin{array}{c|c}
 & O & O & R_7 \\
 & R_8 & NH & R_2 & R_8 & R_4
\end{array}$$

[式中、Rは水素原子、任意に置換されてもよい フェニル基、又は~ (CH2)n-R1 (nは1 ~3の整数、Riは水素原子、ヒドロキシ基、低 极アルコキシ基、メルカプト基、低級アルキルチ オ基、アミノ基、ジ低級アルキルアミノ基、Ca ~ C n のアルキル基、低級アルケニル基、低級ア ルキニル基、シクロアルキル基、5もしくは6員 の異項環基、又はハロゲン原子、低級アルキル及 び低級アルコキシ基の1~2個で置換されてもよ いアリール基:R2及びR。は同一または異なっ て、Cı~Cıのアルキル基、低級アルケニル基、 低級アルキニル基、シクロアルキル基、低級アル コキシアルキル基、任意に関奏されてもよいフェ ニル甚、核がハロゲン原子、低級アルキル及び低 极アルコキシ基の1~2個で置換されてもよいア ラルキル基、ハロゲン化アルキル基又は、5もし くは 6 員の異項環型;-R s 、R 4 、R 5 、R 6 及 びR,は各々同一又は異なって、水素原子、ハロ ゲン原子、低級アルキル基、ヒドロキシ基、ハロ ゲン化低級アルキル基、低級アルコキシ基、アリ ールオキシ基、カルボキシ基、低級アルキコキシ カルボニル基、シアノ基又はニトロ基〕

で 表わされる 5-シアノビリジン~ 3-カルポ キサミド化合物又はその付加塩。

-{⊙}- ֈել #՜ւ . 1.6-ジェチルフェニ ルフェニル、 4-プロモー ル又は 4-クロロー 2.6-ジェチルフェニル基で ある特許請求の範囲第1項記載の化合物。

3. 式(I)のR及びR。のアルキル基の炭素数が1~4である特許請求の範囲第1項又は第2項記載の化合物。

4. 式(I)のR及びR。の低級アルケニル及び低級アルキニル基の炭素数が1~4である特許 請求の範囲第1項又は第2項記載の化合物。

5. 式(I)のR。がメチル又はエチル基である特許語求の範囲第1~4項のいずれかに記載の化合物。

6. 式(I)

$$\begin{array}{c|c}
NC & O & O & R_7 \\
R_8 & NH & NH & R_8 \\
R & R_8 & R_4
\end{array}$$

[式中、Rは水紫原子、任意に置換されてもよいフェニル基、又は一(CHz)n-R』(n は 1~3 の整数、R」は水紫原子、ヒドロキシ基、低級アルコキシ基、メルカプト基、低級アルキルチオ基、アミノ基、ジ低級アルキルアミノ基、C。~C□ のアルキル基、低級アルケニル基、低級ア

- 3 -

 R_7 _ R_6

7. 式(I)の基 $\overset{R_6}{\bigcirc}$ $\overset{R_6}{\stackrel{R_6}{\cap}}$ が、 2.6- ジェチルフェニルスは 4- クロロー 2.6- ジェチルフェニル基である特許請求の範囲第6項記載の植物成長抑制剤。

8. 式 (I) の R 及 び R 2 の ア・ルキル 基 の 炭素 数 が 1 ~ 4 で ある 特許 請求の 範囲 第 6 項 又 は 第 7 項 記 載 の 植 物 成 長 抑 制 剤 。

9. 式(I)のR及びR2の低級アルケニル及び低級アルキニル基の炭素数が1~4である特許請求の範囲第6項又は第7項配収の植物成長抑制剤。

10. 式 (I) の R 。 がメチル又はエチル基である特許請求の範囲第6~9項のいずれかに記載の植物成長抑制剤。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

この発明は、 5-シアノー 1,4-ジヒドロー 4-オキソー 3-ピリジンカルボキサミドに属する新規化合物に関するものである。この発明の化合物は、植物に対して成長抑制作用を示す。

ルキニル基、シクロアルキル基、5もしくは6員 の異項環基、又はハロゲン原子、瓜級アルキル及 び低級アルコキシ基の1~2個で置換されてもよ いアリール基:R 2 及びR 8 は同一または異なっ て、Cı~Cı のアルキル基、低級アルケニル基、 低級アルキニル基、シクロアルキル基、低級アル コキシアルキル様、任意に置換されてもよいフェ ニル基、核がハロゲン原子、瓜根アルキル及び低 級アルコキシ基の1~2個で闘検されてもよいア ラルキル基、ハロゲン化アルキル基又は、5もし び尺;は各々同一又は異なって、水柴原子、ハロ ゲン原子、低級アルキル基、ヒドロキシ基、ハロ ゲン化低級アルキル基、低級アルコキシ基、アリ ールオキシ基、カルボキシ基、低級アルキコキシ カルボニル基、シアノ基又はニトロ基〕

で表わされる 5-シアノビリジン- 3-カルボキサミド化合物又はその付加塩の少なくとも一種を有効成分として含有することを特徴とする植物成長抑制剤。

- 4 -

(従来の技術)

従来から、 1.4-ジヒドロー 4-オキソー 3-ピリジンカルボキサミドに属するある種の化合物 が知られている。

たとえば、サンコウスカーヤシンスカ・W
(Zankowska – Jasinska. W.) らは N – (4 – クロルフェニル) – 1.4 – ジヒドロー 4 – オキソー 1.2.6 – トリフェニルー 3 – ピリジンカルボキサミド、 1 – (4 – クロルフェニル) – 1.4 – ジヒドロー 4 – オキソー N.2.6 – トリフェニルー 3 – ピリジンカルボキサミドを報告し(Bull. A Gad. Pol. Soi. Comp. 2

A cad. Pol. Sci., Ser. Sci. Chem. 2300 , 901 (1975) 参照)、また同氏らは、 1.4-ジェドロー 4-オキソーN.2.6-トリフェニルー 3-ピリジンカルボキサミド、 1.4-ジェドロー 4-オキソーN.1.2.6-テトラフェニルー 3-ピリジンカルボキサミド、 1.4-ジェドロー 2.6-ジメチルー 4-オキソーN.1-ジフェニルー 3-ピリジンカルボキサミドを報告している(Zesz.

Nauk. Uniw. Jagiellon., Pr. Chim. 21, 141

(1976)).

加酸鉄三らは、N-(4-クロルフェニル)-1.4-ジヒドロー 2.6-ジメチルー 4-オキソー 3- ピリジンカルボキサミド、 1.4- ジヒドロー 2.6-ジメチルー 4-オキソーN-フェニルー 1 - (フェニルメチル) - 3-ピリジンカルボキサ ミド、 1,4-ジヒドローN- (4-メトキシフェ ニル) - 2,6-ジメチル- 4-オキソー 1-(フ ェニルメチル) - 3-ピリジンカルポキサミドお よびN- (4-クロルフェニル) - 1.4-ジヒド ロー 2.6-ジメチルー 4-オキソー 1-(フェニ ルメチル) - 3-ピリジンカルポキサミドの4つ の化合物を報告しているが(薬学雑誌、 101巻, 40頁 (1981年) 参照)、この文献はケテン誘導体 の反応性に関するものであり、これらの化合物が いかなる分野に利用されるかについては触れられ ていない。またカナダ特許第 1,115,278号(およ び」、B. Pierce 等J. Med. Chem.25,131 (1982) を参照)には、抗炎症作用を有する 4-ピリドン化合物についての記載が見られ、 1.4-

- 7 -

5-シアノー 1.4-ジヒドロー 4-オキソー 3-ビリジンカルボキサミド化合物を有効成分とする植物成長抑制剤は知られていなかった。この発明は、 5-シアノー 1.4-ジヒドロー 4-オキソー 3-ビリジンカルボキサミド化合物に属する一群の新規化合物並びにこれらの化合物のうち少なくとも 1 種を有効成分として含有する植物成長抑制剤を提供するものである。

(目的と構成)

この発明は、下記の式 (I) で示される化合物 及びその付加塩を提供するものである。

【式中、Rは水素原子、任意に置換されてもよいフェニル基、又は、一(CHz)n-R』(nは1~3の整数、R』は水素原子、ヒドロキシ基、低級アルコキシ基、メルカプト基、低級アルキル

ジヒドロー 2.6-ジメチルー 4-オキソーN.1-ジフェニルー 3-ピリジンカルボキサミド類、
N.1-ジブチルー 1.4-ジヒドロー 2.6-ジメチルー 4-オキソー 3-ピリジンカルボキサミド、
N.1-ジドデシルー 1.4-ジヒドロー 2.6-ジメチルー 4-オキソー 3-ピリジンカルボキサミドおよびN-(4-クロルフェニル)- 1-エチルー 1.4-ジヒドロー 2.6-ジメチルー 4-オキソー 3-ピリジンカルボキサミドなどが聞示されている。

また、特問昭 54-24,892月公報、特問昭 51-43.783月公報と特別昭 51-48,686月公報には、医薬用として、 1.4-ジヒドロー 4-オキソー 3-ピリジンカルボキサミドの部分構造を有するセファロスポリン類を開示している。

一方、植物成長調整剤、特に化学的交配剤として活性を示す化合物として、 1.4ージにドロー 4ーオキソー 3ーピリジンカルボン酸の誘導体が知られているが(特開昭 52-144.676号公報、特開昭 57-114.573号公報参照)、化合物(I)のような

-8-

チオ基、アミノ想、ジ低极アルキルアミノ想、 C s ~ C n のアルキル基、低級アルケニル基、低 极アルキニル基、シクロアルキル基、5もしくは 6 負の異項環基、又はハロゲン原子、低級アルキ ル及び低級アルコキシ基の1~2個で買換されて もよいアリール 摂; R , 及び R 。 は同一または異 なって、Cı~Cn のアルキル根、低級アルケニ ル基、低級アルキニル基、シクロアルキル基、低 极アルコキシアルキル基、任意に置換されてもよ いフェニル基、核がハロゲン原子、低級アルキル 及び低級アルコキシ基の1~2個で置換されても よいアラルキル雄、ハロゲン化アルキル基又は、 5 もしくは 6 員の 異項 原型: R₃、 R₄、 R₅、 R a 及びR z は各々同一又は異なって、水素原子、 ハロゲン原子、低級アルキル引、ヒドロキシ基、 ハロゲン化低級アルキル基、低級アルコキシ基、 アリールオキシ基、カルボキシ基、低級アルキコ キシカルポニル基、シアノ基又はニトロ基〕。

この発明で、低級アルキル型、低級アルコキシ 基などで用いた用語《低級》とは、C: ~ Cs の

また、低級アルケニル基及び低級アルキニル基には、ビニル、アリル、イソプロペニル、 2-プテニル、 1.3-プタジエニル、 2-ペンテニル、 1.4-ペンタジエニル、 1.6-ヘプタジエニル、 1-ヘキセニル、エチニル、 2-プロビニルなどが含まれる。

シクロアルキル 甚には、シクロプロピル、シクロペンチル又はシクロヘキシル基などが含まれる。 ハロゲン化アルキル基には、トリフルオロメチ

-11-

よい。フェニル基で置換された場合、環内の2つの炭素原子と結合して縮合環を形成してもよい。 縮合環を形成した場合の例としては、ペンソチア ゾリル、ペンソフリル、キナソリニル、キノキサ リニル基などが挙げられる。

この発明の式(I)の化合物は、塩基性を示すとき、塩酸、硫酸、リン酸、メタンルオロ酢酸な、パラトルエンスルホン酸、トリフルオロ酢酸なるの酸との付加塩、また分子内にカルボキシルを多るのでは、またの発明の範囲に含まれる。

この発明の式 (I) の化合物又はその付加塩は植物成長抑制作用を有する。

この発明の化合物が持つ植物が 技生 地 、 る の 発明の 化 相 間 節 草 剤 と し て 有 月 め 成 及 色 神 地 地 用 の 除 草 剤 と し て て 日 和 の の な で も も の で 日 か の な 化 合 物 の 化 合 を る 。 で り 和 な も も の で あ る る の ま せ の り か を 上 記 除 草 剤 と し て 使 用 す る 場 合 は 、 そ の ま な か を 上 記 除 草 剤 と し て 使 用 す る 場 合 は 、 そ の ま ま

ル、クロルメチル基などが含まれる。

低級アルコキシアルキル基には、メトキシメチル、エトキシメチル、プロポキシメチル、プトキ シメチル基などが含まれる。

ハロゲン原子には、塩素、臭素、ヨウ素、又は フッ素原子が挙げられる。

アラルキル基には、ベンジル、 3-フェニルプロピル、 4-フェニルプチル基などが含まれる。 アリールオキシ基には、フェニルオキシ、ナフ

チルオキシ基などが含まれる。

-12-

使用してもよいが、一般には固体担体、液体担体、 界面活性剤、その他の製剤用補助剤と混合して、 水和剤、粒剤、乳剤等に製剤する。

これらの製剤には、この発明の化合物を水和剤では10~80%、粒剤では 2~20%、乳剤では10~50%(いずれも重量%を示す。)を含有させることが好ましい。

分散、乳化等のために用いられる界面活性剤に は、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリ

-510-

オキシエチレンアルキルアリールエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンポリオキシブロックポリマー等のノニオン性界面活性剤、アルキルの酸エステル塩等のアニオン性界面活性剤等がある。

製剤用補助剤には、リグニンスルホン酸塩、アルギン酸塩、ポリアクリレート類、ポリピニルアルコール、植物ガム類、カルポキシメチルセルロース(CMC)、ヒドロキシエチルセルロース(HEC)等がある。

また、この発明の化合物は、必要に応じて他の役虫剤、役ダニ剤、役線虫剤、役菌剤、除草剤、植物成長調節剤、肥料あるいは土壌改良剤と混合使用することもできる。

この発明の式(I)の化合物は、例えば次に示す方法で作ることができる。

- 15 -

2- プチルー 5- シアノ - N - (2,6- ジェチ

られる。

ポキサミド、

ルフェニル) - 1.4-ジヒドロー 1.6-ジメチル
- 4-オキソー 3-ピリジンカルボキサミド、
5-シアノーN-(2.6-ジエチルフェニル)
- 1.4-ジヒドロー 1.6-ジメチルー 4-オキソ
- 2-プロピルー 3-ピリジンカルボキサミド、
N-(4-プロモー 2.6-ジエチルフェニル)
- 2-プチルー 5-シアノー 1.4-ジヒドロー
1.6-ジメチルー 4-オキソー 3-ピリジンカル

N- (4-プロモー 2.6-ジエチルフェニル) - 5-シアノー 1.4-ジヒドロー 1.6-ジメチル - 4-オキソー 2-プロピルー 3-ピリジンカル ボキサミド、

5-シアノー 2-エチル-N-(2.6-ジエチルフェニル) - 1.4-ジヒドロー 1.6-ジメチル - 4-オキソー 3-ピリジンカルポキサミド、

N-(4-プロモ-2,6-ジエチルフェニル) - 5-シアノ-2-エチル-1,4-ジヒドロ- (方法A)

(式中、R . R ₂ . R ₃ . R ₄ . R ₅ . R α . R ₁ . R α . R α . R ₁ . R α は式(I)の定義と同一; X はハロゲン原子を示す。)

この方法は式(J)に対応するハロゲン化物すなわち、 5 - ハロー 1.4 - ジヒドロー 4 - オキソー 3 - ピリジンカルボキサミド誘導体とシアン化第 1 銅とを無溶媒、もしくはピリジンやキノリンなどの芳香族アミンやN, N - ジメチルホルスポロアミドなどの極性非プロトン溶媒中、

100℃から 300℃の温度で反応させる方法である。 以下この発明を実施例によって説明する。なお 実施例に示した化合物の他にこの発明に含まれる 興味ある化合物の具体名としては次のものが上げ

- 16 -

1.6-ジメチルー 4-オキソー 3-ピリジンカルボキサミド、

2-ブチル- 5-シアノ- 1-エチル-N-(2.6-ジエチルフェニル) - 1.4-ジヒドロー 6-メチル- 4-オキソー 3-ピリジンカルボキサミド、

5-シアノー 1-エチル-N-(2,6-ジエチルフェニル) - 1,4-ジヒドロー 6-メチルー 4-オキソー 2-プロピルー 3-ピリジンカルボキサミド、

N-(4-プロモ-2,6-ジェチルフェニル)
-2-プチル-5-シアノ-1-エチル-1.4-ジヒドロ-6-メチル-4-オキソ-3-ピリジンカルボキサミド、

N-(4-プロモ-2.6-ジュチルフェニル)
- 5-シアノ-1-エチル-1.4-ジヒドロ-6
-メチル-4-オキソ-2-プロピル-3-ピリ
ジンカルボキサミド、

5-シアノー 1,2-ジェチル-N-(2,6-ジ エチルフェニル) - 1,4-ジヒドロー 6-メチル - 4-オキソー 3-ピリジンカルポキサミド、
N-(4-プロモー 2.6-ジエチルフェニル)
-5-シアノー 1.2-ジエチルー 1.4-ジヒドロ
- 6-メチルー 4-オキソー 3-ピリジンカルポ
キサミド。

実施例1

5-シアノ-N-(2.6-ジエチルフェニル) - 1.4-ジヒドロ- 2.6-ジメチル- 4-オキソ - 1-(2-フェニルエチル)- 3-ピリジンカルボキサミドの合成

5-プロモ・N・(2.6-ジェチルフェニル)
- 1.4-ジェドロ・ 2.6-ジメチル・ 4-オキソ
- 1・(2-フェニルエチル)・ 3-ピリジンアンカルボキサミド 400mg (0.83mm ol)、 90%シアンルボキサミド 400mg (0.85mm ol)及びN・N・ジアンストの混液を選流条件下 4.5時間をおからで変を氷水に移し、生成レジアは加熱した。反応液を氷水に移り、生成レジアに対した。これを30%エチレンルを固を減過し、水洗した。これを30%エチレルを設めている。

-19-

キャリアー 200重量部とを混合し、20%水和剤を作った。この水和剤を純粋に分散させ所定濃度の水和剤分散被を得た。別にイネ、ノビエ、二十分ダイコン種子を催芽させたシャーレを用意し、上記水和剤分散被を添加し、25℃の照明付き定避で7日間育苗して成長程度を、以下の基準に従って評価した。

判定 括性強度 1 無影響 2 25%成長抑制 3 50%成長抑制 4 75%成長抑制 5 完全枯死 を10%シアン化ナトリウム水溶液、ついで水で洗浄した後、有機腐を減酸マグネシウムで乾燥した。 脱密媒し得られた残渣を潜盛クロマトグラフで分 燃して、題記化合物 90mg (収率 31%)を得た。 実施例 2 、3

方法Aに従って 5-シアノ-N-(2.6-ジエチルフェニル) - 1.4-ジヒドロー 2.6-ジメチルー 4-オキソー 1-フェニルメチルー 3-ピリジンカルボキサミド及び 1-プチルー 5-シアノーN-(2.6-ジメチルフェニル) - 1.4-ジヒドロー 2.6-ジメチルー 4-オキソー 3-ピリジンカルボキサミドを得た。

以上の実施例により製造した各化合物の物性、 性能評価等を表 1 ~ 3 にまとめた。

なお、 表 3 中 の 性 能 評 価 と は 、 次 の と お り で あ る 。

- 20-

表 1

実施例 番号	R·	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	R ₈	別点感	分子式
1.	フエニルエチル	СНЗ	C ₂ II ₅	н	11	11	С ₂ н ₅	CH ³	215.5-218	С ₂₇ н ₂₉ N ₃ О ₂
2	フエニルメチル	et			11	н	"	:	256-258	C ₂₆ H ₂₇ N ₃ O ₂
3	プチル				п	п	п	Ħ	108-188.5	C ₂₃ II ₂₉ N ₃ O ₂

- 22 -

売 2

	IR		N M R	
	ν 值 (cm ⁻¹)	測定法	化 学 シ フ ト δ値	溶媒
1	1620,1660,2220	KBr	1.16(6H,t),2,61(3H,s),2.62(4H,q) 2,79(3H,s),2.95(2H,t),4.26(2H,t) 7.05-7.40(8H,br),10.43(1H,br)	CDC1 ₃
2	1630,1670,2220	"	1.15(6H,t),2.57(3H,s),2.63(4H,q) 2.75(3H,s),5.26(2H,s), 6.80-7.50(8H,m),10.43(1H,br)	"
3	1635,1685,2230		0.70-2.00(7H,m),1.16(6H,t), 2.63(4H,q),2.70(3H,s),2.84(3H,s) 4.00(2H,t),7.10(3H,s),	

表 3

				
実施例番号	適度		植物種	
	(ppm)	イネ	タイヌピエ	ダイコン
1	20	5	5	5
	100	5	5	5
2	20	1	1.	5
	100	2	1	5
3	20	3	3	5
	100	5	5	5

このように、この発明の 5-シアノピリジン - 3-カルボキサミド化合物は植物に対し明確な成長抑制作用を示すことが判る。

代理人 弁理士 野 河 信太 经发

- 2 4 -